

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月11日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-265952

[ST.10/C]:

[JP2002-265952]

出 願 人

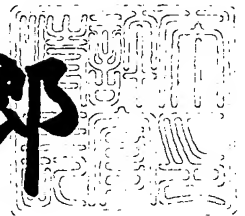
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3051621

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290377801

【提出日】 平成14年 9月11日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー
福島株式会社内

【氏名】 小丸 篤雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質を有する正極と、

負極基材上に、負極活物質としてリチウムと合金化可能な第 1 の金属を含有する薄膜層が薄膜形成技術により成膜されることで一層以上備えられ、上記第 1 の金属の他に、リチウムと合金化しない第 2 の金属、上記第 2 の金属と合金化可能な第 3 の金属、上記第 2 の金属と合金化しない第 4 の金属、リチウムイオンのドーピング／脱ドーピングが可能な炭素質材料のうちの何れか一種以上を有する負極と、

電解質塩を有する非水電解質と

を備えることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 上記第 1 の金属は、Mg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Yのうちの何れか一種又は複数種からなる合金であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 3】 上記負極は、上記薄膜層に、上記第 2 の金属、上記第 3 の金属、上記第 4 の金属、上記炭素質材料のうちの何れか一種以上が含有されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 4】 上記負極は、上記薄膜層の他に、上記第 2 の金属、上記第 3 の金属、上記第 4 の金属、上記炭素質材料のうちの何れか一種以上を含有する第 2 の薄膜層が薄膜形成技術により成膜されることで一層以上備えられていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 5】 上記負極は、上記薄膜層の他に、上記第 2 の金属、上記第 3 の金属、上記第 4 の金属、上記炭素質材料のうちの何れか一種以上と、結着剤とを含有する合剤層が一層以上備えられていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】 上記負極は、上記負極基材が、金属及び／又はポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 7】 上記ポリマーが、オレフィン系樹脂、硫黄含有樹脂、窒素含有

樹脂、フッ素含有樹脂のうちの何れか一種又は複数種からなる高分子ポリマーであることを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質電池。

【請求項 8】 上記ポリマーは、真比重が 0.9 g/cc 以上、 1.8 g/cc 以下の範囲であることを特徴とする請求項 5 記載の非水電解質電池。

【請求項 9】 上記正極は、上記正極活物質が一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (式中 M は Co、Ni、Mn、Fe、Al、V、Ti のうちの何れか一種以上であり、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 1$ 、 $z \geq 2$ である。) で示されるリチウム金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【請求項 10】 帯状に形成された上記正極と、帯状に形成された上記負極とが、帯状のセパレータを介して長手方向に捲回されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極、薄膜層を有する負極を備え、電池特性が大幅に改良された非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年においては、例えばノート型パーソナルコンピュータ、携帯型電話機、カメラ一体型 VTR (video tape recorder) 等の電子機器の電源として、軽量で高エネルギー密度な二次電池の開発が進められている。この高いエネルギー密度を有する二次電池としては、例えば鉛電池、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等といった水系電解液電池よりも大きなエネルギー密度を有するリチウム二次電池がある。

【0003】

このリチウム二次電池では、充電時に負極上にリチウムを析出しやすく、充放電の繰り返しにより析出したリチウムがデンドライト状に成長する虞があり、例えば析出したリチウムが不活性となって電池容量を低下させるといった不具合が起こることがある。

【 0 0 0 4 】

このような問題を解決する二次電池として、負極に炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池がある。具体的には、粒状の炭素質材料をバインダーと一緒に押し固めることで形成される負極を用いたリチウムイオン二次電池がある。

【 0 0 0 5 】

このリチウムイオン二次電池は、負極に用いる炭素質材料、例えば黒鉛等の黒鉛層間にリチウムをインターカレーションさせる反応を電池反応に用いている。このため、リチウムイオン二次電池では、負極活物質にリチウムのドーブ／脱ドーブが可能な炭素質材料が用いられる。これにより、リチウムイオン二次電池では、充電時に負極にリチウムが析出することが抑制されて、優れた電池特性を得ることが可能である。また、このリチウムイオン二次電池においては、負極に用いられる炭素質材料が空気中でも安定なため、電池を生産する際の歩留まりを向上させることができる。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したリチウムイオン二次電池では、負極活物質に用いる炭素質材料の容量に限界があるために、更なる高容量化は困難である。

【 0 0 0 7 】

このような問題を解決する二次電池としては、負極活物質に炭素質材料ではなく、高容量化が可能な例えばある種のリチウム合金を用い、このリチウム合金が電気化学的に可逆的に生成／分解する反応を応用させることで充放電を行うリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池において、負極活物質にリチウム合金を用いることについては、例えばLi-Al合金やLi-Si合金等を負極活物質として用いることがすでに知られている。

【 0 0 0 8 】

ところで、負極にリチウム合金を用いたリチウムイオン二次電池では、充放電に伴うリチウム合金の粒子の膨張収縮が大きく、充放電の繰り返しによるリチウム合金の膨張収縮の繰り返しでリチウム合金の粒子が割れることがある。具体的には、充電によりリチウム合金が膨張すると、隣り合うリチウム合金の粒子同士

が互いに押し合い、この押圧により粒子にひび等が発生してしまう。そして、充放電の繰り返しにより、リチウム合金の粒子同士が押し合うことも繰り返されることから、粒子に発生したひびが成長し、終いにはリチウム合金の粒子が割れてしまう。

【 0 0 0 9 】

このため、リチウムイオン二次電池では、リチウム合金の粒子が割れることで負極活物質同士の接触が途切れて負極の導電性が低下してしまい、電池特性が劣化することがある。

【 0 0 1 0 】

このような不具合を改善する手段としては、例えば第 4 2 回電池討論会講演要旨集 (No.2 B13) 等に、リチウム合金を薄膜化させた負極を用いて電池特性を改善させることが提案されている。

【 0 0 1 1 】

しかしながら、このような提案でも、リチウム合金を負極活物質に用いた負極の充放電が繰り返されることで起こる劣化を大幅に改善させることは困難であり、高容量化が可能な負極活物質の特徴を生かし切れていないのが現状である。

【 0 0 1 2 】

そこで、本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高い電池容量が得られると共に、充放電の繰り返しによる電池特性の劣化が抑制された非水電解質電池を提供することを目的としている。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を有する正極と、負極基材上に、負極活物質としてリチウムと合金化可能な第 1 の金属を含有する薄膜層が薄膜形成技術により成膜されることで一層以上備えられ、第 1 の金属の他に、リチウムと合金化しない第 2 の金属、第 2 の金属と合金化可能な第 3 の金属、第 2 の金属と合金化しない第 4 の金属、リチウムイオンのドーブ／脱ドーブが可能な炭素質材料のうちの何れか一種以上を有する負極と、電解質塩を有する非水電解質とを備えることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

この非水電解質電池では、薄膜層がリチウムと合金化可能な第 1 の金属を含有することから、従来のような炭素質材料だけを負極活物質としていた非水電解質電池より高容量化できる。

【 0 0 1 5 】

また、この非水電解質電池では、負極活物質となる第 1 の金属が薄膜化されて負極基材上に備えられていることにより、充放電による第 1 の金属の膨張収縮で起きる第 1 の金属の割れを抑制できる。

【 0 0 1 6 】

さらに、この非水電解質電池では、第 1 の金属以外の金属及び／又は炭素質材料に充放電による膨張収縮が殆ど起こることが無く、第 1 の金属以外の金属及び／又は炭素質材料が充放電に伴う第 1 の金属の膨張収縮を和らげるクッション材となることから、従来のような充電により膨張した第 1 の金属が隣り合うもの同士で互いに押し合って割れてしまうことを抑制できる。これにより、非水電解質電池では、充放電の繰り返しに伴い第 1 の金属の膨張収縮が繰り返されることで起こる第 1 の金属の割れや薄膜層のひび割れを抑制できる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した非水電解質電池について、図 1 に示す円筒形のリチウムイオン二次電池（以下、電池と記す。）1 を参照にして説明する。この電池 1 は、発電要素となる電池素子 2 が外装缶 3 内部に非水電解液 4 と一緒に封入された構造となっている。

【 0 0 1 8 】

電池素子 2 は、帯状の負極 5 と、帯状の正極 6 とが、帯状のセパレータ 7 を介して密着状態で巻回された構成となっている。

【 0 0 1 9 】

負極 5 は、負極基材 8 上に、電子伝導性を有する集電層 9 と、負極活物質を含有する活物質層 1 0 とが順次成膜された構成となっている。そして、負極 5 には、負極端子 1 1 が負極基材 8 の所定の位置に、集電層 9 と接触した状態で負極基

材 8 の幅方向の一方端部から突出するように接続されている。この負極端子 1 1 には、例えば銅やニッケル等といった導電性金属からなる短冊状金属片を用いる。

【 0 0 2 0 】

負極 5 において、負極基材 8 には、例えば金属箔やポリマーフィルム等を用いる。具体的に、負極基材 8 となる金属箔としては、例えば銅、ニッケル、チタン、鉄等の導電性金属からなる金属箔が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

負極基材 8 として金属箔を用いた場合、金属箔の厚みは、 $10\mu\text{m}$ 以下、 $5\mu\text{m}$ 程度が好ましい。金属箔の厚みが $10\mu\text{m}$ より厚くなると、金属の真比重が重いことから、電池 1 のエネルギー密度を低下させてしまう。また、金属箔の厚みが薄すぎると、例えば金属箔の引っ張り強度等が低下して電池 1 の製造歩留まりが悪くなる虞がある。

【 0 0 2 2 】

負極基材 8 にポリマーフィルムを用いた場合、金属箔等に比べて真比重が軽いことから電池 1 のエネルギー密度を向上できる。また、ポリマーによっては金属箔等に比べて引っ張り強度を大きくすることも可能なことから、電池 1 の製造歩留まりを向上できる。

【 0 0 2 3 】

負極基材 8 において、ポリマーフィルムの材質としては、例えばオレフィン系樹脂、硫黄含有樹脂、窒素含有樹脂、フッ素含有樹脂等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を化合して用いる。具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、セルローストリアセテート、マイラー、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等からなるフィルムを用いる。

【 0 0 2 4 】

ポリマーフィルムにおいては、真比重を軽くして電池 1 のエネルギー密度を向上させるために、炭素より大きな元素番号を有する元素の含有率を抑えるように

させる。ポリマーフィルムにおいて、真比重は、 0.9 g/cc 以上、 1.8 g/cc 以下の範囲にすることが好ましく、更に好ましくは 0.93 g/cc 以上、 1.4 g/cc 以下の範囲である。ポリマーフィルムにおいては、真比重が上述した範囲から外れると、例えば引っ張り強度、引っ張り弾性、熱伝導率等といった特性で適切な性能を得ることが困難になる。

【0025】

また、ポリマーフィルムにおいては、電池1の製造歩留まりを向上させるための引っ張り強度（ASTM: D638）は、 0.9 kgf/mm^2 以上が好ましく、更に好ましくは 2 kgf/mm^2 であり、最も好ましくは 3 kgf/mm^2 である。ポリマーフィルムにおいては、負極基材8上に成膜される活物質層10等の充放電に伴う膨張収縮による影響を抑える引っ張り弾性（ASTM: D790）は、 20 kgf/mm^2 以上が好ましく、更に好ましくは 70 kgf/mm^2 であり、最も好ましくは 100 kgf/mm^2 である。このような引っ張り強度及び引っ張り弾性を有するポリマーとしては、例えば高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、セルローストリアセテート、マイラー、ポリカーボネート、ポリイミド等が挙げられる。

【0026】

ポリマーフィルムにおいては、電池1を充放電した際に生じる熱等を適切に外部に逃がすために熱伝導率が高い方が好ましい。具体的に、ポリマーフィルムの熱伝導率（ASTM: C177）は、 $3 \times 10^{-4} \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot (\text{K} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$ 以上が好ましい。このような熱伝導率を有するポリマーとしては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、セルローストリアセテート、マイラー、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0027】

負極5において、負極基材8上に成膜される集電層9は、活物質層10に電流を流して導電性を高めるように作用する。このため、集電層9には、良好な電子伝導性を有し、比較的軽量な金属であれば使用可能である。具体的には、例え

ばチタン、ステンレス、鉄、アルミニウム等が使用できる。なお、集電層9においては、アルミニウムを用いた場合、電子伝導の効果は最も期待できるが、リチウムと合金化しない金属、例えば銅等で周囲を被覆して露出しないようにさせる必要がある。

【0028】

この集電層9は、例えば蒸着、スパッタ、電気めっき、無電解めっき等といった薄膜形成技術により数 μm 程度の厚みに成膜される。この集電層9は、負極基材8にポリマーフィルムを用いた場合、ポリマーフィルムに電子導導性がないことから必ず成膜されることになる。一方、負極基材8に導電性金属箔を用いた場合、負極基材8が電子伝導性を有することから、負極基材8に集電層9の役目を兼ねさせることも可能である。

【0029】

活物質層10は、負極活物質となる例えばリチウムと合金化可能な金属や、この金属を含む化合物等を、上述した集電層9と同様に蒸着、スパッタ、電気めっき、無電解めっき等といった薄膜形成技術により数 μm 程度の厚みに成膜させたものである。

【0030】

活物質層10に含有される負極活物質には、例えばリチウムと合金化可能な金属元素をMとしたときに $\text{M}_x\text{M}'_y\text{Li}_z$ (M' はLi元素及びM元素以外の金属元素であり、 x は0より大きな数値であり、 y 及び z は0以上の数値である。)の化学式で示される化合物等を用いる。この化学式で示される化合物においては、例えば半導体元素であるB、Si、As等もリチウムと合金化可能な金属元素として用いてもよい。具体的に、負極活物質としては、例えばMg、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Zn、Hf、Zr、Y、As等の金属元素及びこれらの金属元素を含有する化合物、Li-Al、Li-Al-M (Mは2A族、3B族、4B族の遷移金属元素のうち何れか一種又は複数種である。)、AlSb、CuMgSb等を用いる。

【0031】

特に、リチウムと合金化可能な金属元素には、3B族典型元素が好ましく、こ

れらの中でも Si、Sn が好ましく、更には Si を用いることが好ましい。具体的には、 $M_x Si$ 、 $M_x Sn$ (M は Si、Sn 以外の一種以上の元素であり、x は 0 以上の数値である。) の化学式で示される Si 化合物、Sn 化合物等として例えば SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VS_i_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 等が挙げられ、これらのうちの何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【0032】

活物質層 10 には、上述したリチウムと合金化可能な金属元素の他に、リチウムと合金化しない金属、例えば Co、Cu、Fe、Mn、Mo、Nb、Ti、V、Cr、W 等、これらの金属を含有する合金、化合物等を含有させることも可能である。活物質層 10 にリチウムと合金化しない金属やこの金属の化合物等を含有させる方法としては、上述した薄膜形成技術等により含有させることが可能である。また、リチウムと合金化しない金属は、活物質層 10 に含有させた後に例えば所定の温度で熱処理を施すことにより、リチウムと合金化可能な金属元素と金属間化合物を形成させることも可能である。

【0033】

また、活物質層 10 には、リチウムイオンをドーブ／脱ドーブ可能な炭素質材料、例えば易黒鉛化性炭素、黒鉛、難黒鉛化性炭素等を含有させることも可能である。活物質層 10 に炭素質材料を含有させる方法としては、上述した薄膜形成技術等により CVD (Chemical Vapor Deposition) 炭素やスパッタ炭素等を含有させることが可能である。

【0034】

炭素質材料のうち、難黒鉛化性炭素としては、例えばフルフリルアルコール又はフルフラールのモノポリマやコポリマ、他の樹脂との共重合よりなるフラン樹脂を焼成し、炭素化したものが挙げられる。また、難黒鉛化性炭素は、物性パラメータとして、(002) 面間隔は 0.37 nm 以上であり、真密度は 1.70 g/cm^3 未満であり、空気中での示差熱分析 (DTA) において 700℃ 以上に発熱ピークを持たないものが好ましい。上述した物性パラメータを有する難黒

鉛化性炭素は、容量の大きい負極活物質となる。

【 0 0 3 5 】

この難黒鉛化性炭素を作製する場合、その出発原料となる有機材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ（*p*-フェニレン）等の共役系樹脂、セルロース及びその誘導体、任意の有機高分子系化合物を使用することができる。

【 0 0 3 6 】

また、特定のH/C原子比を有する石油ピッチに酸素を含む官能基を導入して酸素架橋したものも、上述したフラン樹脂と同様に、温度が400℃以上である炭素化の過程で熔融することなく、固相状態で最終の難黒鉛化性炭素となる。

【 0 0 3 7 】

ここで、石油ピッチは、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（例えば、真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留である。）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られる。このとき、石油ピッチのH/C原子比が重要であり、難黒鉛化炭素とするには、このH/C原子比を0.6～0.8とする必要がある。

【 0 0 3 8 】

石油ピッチに酸素を含む官能基を導入する手法としては、例えば硝酸や混酸、硫酸、次亜塩素酸等の水溶液による湿式法、酸化性ガス（例えば酸素である。）による乾式法、硫黄や硝酸アンモニア、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄等の固体試薬による反応等があげられる。また、石油ピッチの酸素含有率は、特に限定されないが、特開平3-252053号公報に開示されているように、3%以上であることが好ましく、5%以上であることがより好ましい。この酸素含有率を上述のように制御することにより、最終的に製造される炭素質材料は、(002)面間隔が0.37nm以上となると共に空気中でのDTAが700℃以上に発熱ピークを持たなくなることから、容量が大きくなる。

【 0 0 3 9 】

また、特願2001-197596号公報に記載されるリン、酸素、炭素を主

成分とする化合物も難黒鉛化性炭素と同様の物性パラメータを示し、負極活物質として利用可能である。

【 0 0 4 0 】

更に、他のあらゆる有機材料について、酸素架橋処理等によって固相炭素化過程を経て、難黒鉛化性炭素となるのであれば、出発原料として使用可能である。なお、この酸素架橋を行うための処理方法は限定されない。

【 0 0 4 1 】

難黒鉛化性炭素を作製する場合には、上述した有機材料を 3 0 0 ～ 7 0 0 ℃ で炭化した後、昇温速度を毎分 1 ～ 1 0 0 ℃、到達温度を 9 0 0 ～ 1 3 0 0 ℃、到達温度における保持時間を 0 ～ 3 0 時間として焼成する。なお、場合によっては炭化操作を省略してもよい。

【 0 0 4 2 】

このようにして得られた難黒鉛化性炭素は、粉碎、分級されて負極活物質となる。なお、この粉碎は、炭化、か焼、高温熱処理の前後或いは昇温過程の間等のうち何れで行ってもよい。

【 0 0 4 3 】

炭素質材料のうち、黒鉛としては、天然黒鉛、有機材料を炭素化した後に高温処理された人造黒鉛が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

人造黒鉛は、石炭やピッチ等の有機化合物を出発原料として作製される。ピッチとしては、コールタール、エチレンボトム油、原油等の高温熱分解で得られるタール類、アスファルトなどより蒸留（例えば、真空蒸留、常圧蒸留、スチーム蒸留である。）、熱重縮合、抽出、化学重縮合等の操作によって得られるものや、木材乾留時に生成するピッチ等もある。なお、ピッチとなる出発原料としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラート、3，5－ジメチルフェノール樹脂等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合多環炭化水素化合物及びその他

の誘導体（例えばこれらのカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド等）或いは混合物、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の縮合複素環化合物及びその他の誘導体等が挙げられる。

【0046】

人造黒鉛を作製する場合には、先ず、上述した有機材料を窒素等の不活性ガス気流中、300～700℃で炭化した後、不活性ガス気流中、昇温速度を毎分1～100℃、到達温度を900～1500℃、到達温度における保持時間を0～30時間としてか焼する。（なお、このプロセスまで経たものが、易黒鉛化性炭素材料である。）次に、2000℃以上、より好ましくは2500℃以上で熱処理する。なお、場合によっては炭化やか焼操作を省略してもよい。

【0047】

このようにして得られた人造黒鉛は、粉碎、分級されて負極活物質となる。なお、この粉碎は、炭化、か焼、或いは昇温過程の間等のうち何れで行ってもよい。最終的には、粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。

【0048】

黒鉛の真密度は 2.1 g/cm^3 以上であることが好ましく、 2.18 g/cm^3 以上であることがより好ましい。このような真密度を得るには、X線回折法で得られる（002）面間隔は0.34 nm未満、より好ましくは0.335 nm以上、0.337 nm以下の範囲であり、（002）面のC軸結晶子厚みは14 nm以上であることが必要である。

【0049】

また、電池のサイクル経過に伴う容量劣化を改善し、電池のサイクル寿命を長寿命化するためには、黒鉛材料の嵩密度及び形状パラメータ \times 平均値が重要である。

【0050】

すなわち、黒鉛は、JISK-1469に記載される方法により測定された嵩密度が 0.4 g/cm^3 以上であることが好ましく、 0.5 g/cm^3 以上であ

ることがより好ましく、 0.6 g/cm^3 以上であることが最も好ましい。嵩密度が 0.4 g/cm^3 以上である黒鉛を含有する負極5は、負極活物質層から負極材料が剥がれ落ちることがなく、電極構造が良好である。従って、このような負極5を有する電池1は、サイクル寿命が延長することになる。

【0051】

さらに、長いサイクル寿命を得るには、嵩密度が上述した範囲であると共に、一般式 $x = (W/T) \times (L/T)$ で示される形状パラメータ x の平均値が125以下である黒鉛を用いることが好ましい。

【0052】

形状パラメータ x とは、扁平な円柱状或いは直方体状である粉末状の黒鉛において、この黒鉛の最も厚さの薄い部分の厚みを T とし、長軸方向の長さ L とし、長軸と直交する方向の長さを W としたとき、 L と W それぞれを T で除した値の積 x である。黒鉛は、形状パラメータ x が小さいほど底面積に対する高さが高く、扁平度が小さい粉末であると言える。

【0053】

嵩密度が上述の範囲内であって、且つこの平均形状パラメータ x の平均値が125以下である黒鉛材料を用いて構成された負極5は、電極構造が良好であり、より長いサイクル寿命が得られる。なお、平均形状パラメータ x の平均値は、2以上、115以下の範囲であることがより好ましく、2以上、100以下の範囲であることがより好ましい。

【0054】

また、黒鉛は、レーザ回折法により求められる粒度分布において、累積10%粒径が $3 \mu\text{m}$ 以上であり、累積50%粒径が $10 \mu\text{m}$ 以上であり、累積90%粒径が $70 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特に、黒鉛の累積90%粒径が $60 \mu\text{m}$ 以下である場合、初期不良が大きく低減される。

【0055】

粒度分布に幅を持たせることで、黒鉛を効率的に電極へ充填することが可能となる。また、黒鉛の粒度分布は正規分布に近いことが好ましい。粒径の小さな粒子の分布数が多い場合、過充電等の異常事態に発熱する発熱温度が高くなる虞が

ある。一方、粒径の大きな粒子の分布数が多い場合、初期充電時に電圧低下等の不良が生じる虞がある。これは、充電に伴い負極 5 を構成する黒鉛層間にリチウムイオンが挿入されると、この黒鉛の結晶子が約 1 0 % 膨張するので、負極 5 が正極 6 やセパレータ 7 を圧迫する可能性があるためである。

【 0 0 5 6 】

したがって、粒径の大きい粒子から小さい粒子までバランスよく配合された粒度分布を有する黒鉛を用いることにより、より高い信頼性を有する電池 1 が得られる。

【 0 0 5 7 】

また、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は 6 kg f / mm^2 以上であることが好ましい。一般に、結晶性が高い黒鉛は a 軸方向に黒鉛六角網面が発達しており、その積み重なりによって c 軸の結晶子が成り立っている。しかし、炭素六角面同士の結合はファンデルワールス力という弱い結合であるため、応力に対して変形しやすい。そのため、黒鉛を圧縮成形して電極に充填する際に、低温で焼成された炭素質材料よりも潰れやすく、空孔を確保することが難しい。炭素質材料においては、空孔に非水電解液 4 を保持するので、空孔が多く存在するほど非水電解液 4 も十分に存在し、放電時におけるイオン拡散が良好となる。

【 0 0 5 8 】

言い換えると、黒鉛粒子の破壊強度の平均値は 6 kg f / mm^2 以上であることにより、黒鉛は空孔を十分に確保することができ、非水電解液 4 を十分に保持することができる。したがって、このような黒鉛を用いた電池 1 では、負極 5 でイオン拡散が良好となるので、負荷特性が向上する。

【 0 0 5 9 】

また、負極活物質として、炭素材料成型体を熱処理して黒鉛化した黒鉛化成型体を粉碎、分級して用いることが好ましい。この黒鉛化成型体は、上述した黒鉛と比較すると嵩密度がより高く、破壊強度がより高い。

【 0 0 6 0 】

黒鉛化成型体は、フィラーとなるコークスと、成型剤或いは焼結剤としてのバインダーピッチとを混合してバインダーピッチを炭素化した後、ピッチを含浸し

て炭素化し、さらに黒鉛化されて得られる。また、フィラー自身に成形性、焼結性を付与した原料を用い、同様の黒鉛化成型体を得ることが可能である。

【0061】

また、フィラーとなるコークスとバインダーピッチとからなるため、黒鉛化後に多結晶対となり、且つ原料に硫黄や窒素といった元素を含み熱処理時にガスとなって発生するため、その通り道としてのミクロな空孔を含み、負極材料としてのリチウムイオンのドーブ／脱ドーブを行いやすい。さらに、工業的に処理効率が高いという利点もある。

【0062】

炭素質材料のうち、易黒鉛化性炭素は、上述のように人造黒鉛と同様の出発原料から作製される。石炭やピッチは、炭素化の途中、最高400℃程度において液状として存在し、その温度で保持することで芳香族環同士が縮合して多環化し、積層配向した状態となる。その後、500℃以上の温度になると、固体の炭素前駆体、即ちセミコークスを形成する。このような過程は、易黒鉛化性炭素の典型的な生成過程であり、液相炭化過程と呼ぶ。

【0063】

負極5において、活物質層10には、上述した金属、化合物、炭素質材料等の他に、例えば金属酸化物等を含有させることも可能である。金属酸化物としては、遷移金属を含む酸化物が好適であり、例えば酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズ、酸化珪素等を主体とする結晶化合物或いは非晶質化合物が挙げられる。特に、活物質層10に含有させる場合、充放電電位が金属リチウムに近い化合物が好ましい。

【0064】

以上で説明した負極5では、活物質層10がリチウムと合金化可能な金属を含有することから、従来のような炭素質材料だけを負極活物質としていた非水電解質電池よりも電池1を高容量化させるように作用する。

【0065】

また、この負極5では、リチウムと合金化可能な金属を含有する活物質層10が薄膜形成技術で数 μm 程度の厚みに成膜されており、従来のような負極活物質

として粒状のリチウム合金等を用いていた場合に比べ、電池 1 の充放電に伴い負極活物質が膨張収縮して割れてしまうことを抑制できる。

【 0 0 6 6 】

さらに、この負極 5 では、活物質層 1 0 に、負極活物質の他に含有されるリチウムと合金化しない金属、この金属を含む合金や化合物、炭素質材料等が、電池 1 の充放電で殆ど膨張収縮しないことから、電池 1 の充放電で膨張収縮する負極活物質に対してクッション材として作用する。これにより、この負極 5 では、負極活物質の他に含有されたりチウムと合金化しない金属、この金属を含む合金や化合物、炭素質材料等が、従来のような充電により膨張したりチウム合金が隣り合うもの同士で互いに押し合って割れてしまうことを抑制することから、電池 1 の充放電の繰り返しに伴い負極活物質が膨張収縮を繰り返すことで起こる負極活物質の割れや活物質層 1 0 のひび割れを抑制できる。

【 0 0 6 7 】

この負極 5 において、活物質層 1 0 の厚みは、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。活物質層 1 0 の厚みが $20\ \mu\text{m}$ より厚くなると、負極活物質を薄膜化させた効果が弱まり、電池 1 の充放電による負極活物質の膨張収縮で薄膜層 1 0 がひび割れて欠落する虞がある。したがって、負極 5 では、活物質層 1 0 の厚みを $20\ \mu\text{m}$ 以下にすることで、電池 1 の充放電による負極活物質の膨張収縮で起こる負極活物質の割れや活物質層 1 0 のひび割れを適切に抑制できる。

【 0 0 6 8 】

図 1 に示した負極 5 においては、負極基材 8 上に、集電層 9 と活物質層 1 0 とが順次積層された構成となっているが、このことに限定されることはなく、例えば活物質層 1 0 が複数層成膜された構成にされても上述した作用効果を得ることができる。

【 0 0 6 9 】

また、負極 5 では、図 1 に示す構成に限定されることはなく、例えば集電層 9 と、負極活物質だけが薄膜化された活物質層 1 0 と、リチウムと合金化しない金属だけが薄膜化された金属層とがそれぞれ一層以上積層された構成であっても上

述した負極 5 の作用効果が得られる。この場合、金属層は、例えばリチウムと合金化しない金属を含有する化合物だけが薄膜化された化合物層、リチウムイオンをドーブ／脱ドーブすることが可能な炭素質材料だけが薄膜化された炭素層等に置き換わっても上述した負極 5 の作用効果が得られる。そして、負極 5 は、集電層 9 及び活物質層 1 0 の他に、金属層、化合物層、炭素層のうちの何れか一種以上を複合化させた構成であってもよい。金属層は、例えば C u、F e 等の導電性金属で形成された場合、集電層 9 として機能させることも可能である。

【 0 0 7 0 】

さらに、この負極 5 では、図 1 に示す構成に限定されることはなく、例えば集電層 9 と、活物質層 1 0 と、リチウムと合金化しない金属や炭素質材料等を結着剤等で押し固めた合剤層とが、それぞれ一層以上積層された構成であっても上述した負極 5 の作用効果が得られる。そして、負極 5 は、集電層 9 及び活物質層 1 0 の他に、金属層、化合物層、炭素層、合剤層のうちの何れか一種以上を複合化させた構成であってもよい。この場合、合剤層に用いられる結着剤としては、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料からなる結着剤を用いることができ、具体的にはポリフッ化ビニリデンやスチレンブタジエンゴム等を用いる。

【 0 0 7 1 】

正極 6 は、正極集電体 1 2 上に、正極活物質を含有する正極合剤層 1 3 が形成されている。正極 6 には、正極端子 1 4 が正極集電体 1 2 の所定の位置に、正極集電体 1 2 の幅方向の一方端部から突出するように接続されている。この正極端子 1 4 には、例えばアルミニウムといった導電性金属等からなる短冊状金属片等を用いる。

【 0 0 7 2 】

また、正極 6 には、正極集電体 1 2 として例えば網状や箔状のアルミニウム等が用いられる。正極 6 においては、正極合剤層 1 3 に含有される結合剤として、この種の非水電解質電池に通常用いられている公知の樹脂材料を用いることができる。具体的には、結合剤として例えばポリフッ化ビニリデン等を用いる。また、正極 6 においては、正極合剤層 1 3 に含有される導電材として、この種の非水

電解質電池に通常用いられている公知のものをを用いることができる。具体的には、導電材として例えばカーボンプラック、グラファイト等を用いる。

【0073】

この正極6において、正極合剤層13に含有される正極活物質としては、例えば酸化物、硫化物、窒化物、珪素化合物、リチウム含有化合物、複合金属化合物、合金等を用いることができる。

【0074】

具体的に、正極活物質としては、負極5側が十分な量のリチウムを有している場合、例えば一般式 M_xO_y （式中Mは遷移金属の一種以上である。）で示される複合遷移金属酸化物を用いる。また、正極活物質としては、負極5側が十分な量のリチウムを有していない場合、例えば一般式 $LiMO_2$ （式中MはCo、Ni、Mn、Fe、Al、V、Tiのうちの何れか一種又は複数種の化合物である。）等で示されるリチウム複合酸化物等を用いる。リチウム複合酸化物としては、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （x、yは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$ である。）や、 $LiMn_2O_4$ 等で示されるスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物等が挙げられる。

【0075】

電池素子2において、セパレータ7は、負極5と正極6とを離間させるものであり、この種の非水電解質電池の絶縁性多孔質膜として通常用いられている公知の材料を用いることができる。具体的には、例えばポリプロピレン、ポリエチレン等の高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータ7の厚みはできるだけ薄い方が好ましく、その厚みを $30\mu m$ 以下にして用いる。

【0076】

外装缶3は、例えば有底筒状容器であり、底面が円状等の形状を有している。外装缶3は、図1において底面が円状となっているが、このことに限定されることなく、例えば矩形状、扁平円状等の底面を有する有底筒状容器も適用可能である。また、外装缶3は、負極5と導通する場合、例えば鉄、ステンレス、ニッ

ケル等といった導電性金属で形成される。外装缶 3 は、例えば鉄等で形成された場合、その表面にはニッケルめっき等が施されることになる。

【0077】

非水電解液 4 は、例えば非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水溶液である。非水電解液 4 において、非水溶媒には、電解質塩の溶解能力の高い高誘電率溶媒を主溶媒として用いることが前提となるが、例えば電解質イオンの輸送能力の高い低粘度溶媒等を添加した混合溶媒も使用可能である。

【0078】

高誘電率溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）、スルホラン類、ブチロラクトン類、バレロラクトン類等があげられる。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の対称或いは非対称の鎖状炭酸エステル等が挙げられる。これらの非水溶媒は、1 種類を単独で用いても良いし、2 種類以上を混合して用いても良い。

【0079】

なお、非水溶媒の主溶媒として PC と負極活物質として黒鉛類と組み合わせて使用した場合、PC は黒鉛類より分解される虞があり、電池容量が減少する可能性がある。このため、負極活物質として黒鉛類を用いる場合には、非水溶媒の主溶媒として、黒鉛類により分解されにくい EC 又は EC の水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物を用いる。

【0080】

また、この場合、黒鉛類により分解されにくい EC 又は EC の水素原子をハロゲン元素で置換した構造の化合物の一部を第 2 成分溶媒で置換することにより、良好な電池特性が得られる。この第 2 成分溶媒としては、PC、BC、VC、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン等が挙げられる。特に、PC、BC、VC 等の炭酸エステル系溶媒を用いる

ことが好ましく、その添加量は10vol%未満であることが好ましい。

【0081】

非水電解液4において、電解質塩としては、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられ、これらのうちの一種又は複数種を混合して用いる。

【0082】

以上のような構成の電池1は、次のようにして製造される。まず、負極5における集電層9を作製する。集電層9を作製する際は、負極基材8がポリマーフィルムの場合、薄膜形成技術により上述した導電性金属を負極基材8の主面上に成膜することで集電層9が作製される。なお、負極基材8が金属箔の場合、負極基材8が導電性を有することから、負極基材8に集電層9の役割を行わせることも可能である。

【0083】

次に、負極5における活物質層10を作製する。活物質層10を作製する際は、集電層9上に、上述した負極活物質を薄膜形成技術により成膜させることで活物質層10が作製される。なお、負極基材8が金属箔の場合、負極基材8の表面に、例えばアルコール等の洗浄液で脱脂処理を施した後に、リン酸水溶液や希硫酸水溶液等を用いて活性化処理を施し、これらの処理が施された負極基材8に活物質層10を作製させる。

【0084】

そして、以上のようにして形成された集電層9及び活物質層10を、負極基材8と一括して所定の寸法に裁断し、負極基材8の所定の位置に負極端子11を取り付ける。このようにして、長尺状の負極5が作製される。

【0085】

次に、正極6を作製する。正極6を作製する際は、上述した正極活物質と、導電材と、結着剤とを含有する正極合剤塗液を調製する。そして、この正極合剤塗液を正極集電体12の主面上に均一に塗布し、乾燥した後に、圧縮することで正

極合剤層 1 3 を形成し、所定の寸法に裁断して所定の位置に正極端子 1 4 を例えば超音波溶接等に取り付ける。このようにして、長尺状の正極 6 が作製される。

【 0 0 8 6 】

次に、負極 5 と正極 6 とを、長尺状のセパレータ 7 を介して積層し、多数回捲回することにより電池素子 2 を作製する。このとき、電池素子 2 は、セパレータ 7 の幅方向の一端面から負極端子 1 1 が、他端面から正極端子 1 4 が突出するように捲回された構成になっている。

【 0 0 8 7 】

次に、電池素子 2 の両端面に絶縁板 1 5 a、1 5 b を設置し、さらに電池素子 2 を外装缶 3 に収納する。そして、負極 5 の集電をとるために、負極端子 1 1 の電池素子 2 より突出している部分を外装缶 3 の底部等に溶接する。これにより、外装缶 3 は、負極 5 と導通することとなり、電池 1 の外部負極となる。また、正極 6 の集電をとるために、正極端子 1 4 の電池素子 2 より突出している部分を電流遮断用薄板 1 6 に溶接することでこの電流遮断用薄板 1 6 を介して電池蓋 1 7 と電氣的に接続する。この電流遮断用薄板 1 6 は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋 1 7 は、正極 6 と導通することとなり、電池 1 の外部正極となる。

【 0 0 8 8 】

次に、電池素子 2 が収納されている外装缶 3 の中に非水電解液 4 を注入する。この非水電解液 4 は、上述した電解質塩を、上述した非水溶媒に溶解させて調製される。次に、アスファルトと塗布したガスケット 1 8 を介して外装缶 3 の開口部をかしめることにより電池蓋 1 7 が固定されて電池 1 が作製される。

【 0 0 8 9 】

なお、この電池 1 においては、捲回された電池素子 2 の捲きがゆるむことを防ぐ粘着テープ 1 9 や、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁 2 0 等が設けられている。

【 0 0 9 0 】

このようにして製造される電池 1 では、負極 5 における活物質層 1 0 がリチウムと合金化可能な金属を含有することから、従来のような炭素質材料だけを負極

活物質としていた非水電解質電池よりも高容量化できる。

【 0 0 9 1 】

また、この電池 1 では、負極 5 における活物質層 1 0 が、負極活物質等を含むしつつ薄膜形成技術で数 μm 程度の厚みに薄く成膜されていることから、従来のような負極活物質として粒状のリチウム合金等を用いていた場合に比べ、充放電による負極活物質の膨張収縮で起きる負極活物質の割れを抑制できる。したがって、この電池 1 では、従来のような充放電の繰り返しに伴う負極活物質の割れにより負極が劣化して起こる電池特性の低下を防止することができる。

【 0 0 9 2 】

さらに、この電池 1 では、負極 5 における活物質層 1 0 に、負極活物質の他に含有されるリチウムと合金化しない金属、この金属を含む合金や化合物、炭素質材料等が、充放電で殆ど膨張収縮しないことから、充放電で膨張収縮する負極活物質に対してクッション材となる。これにより、電池 1 では、負極活物質の他に含有されたりチウムと合金化しない金属、この金属を含む合金や化合物、炭素質材料等が、従来のような充電により膨張したりチウム合金が隣り合うもの同士で互いに押し合って割れてしまうことを抑制することから、充放電の繰り返しに伴い負極活物質が膨張収縮を繰り返すことで起こる負極活物質の割れや活物質層 1 0 のひび割れを抑制できる。したがって、この電池 1 では、負極活物質の割れや活物質層 1 0 のひび割れによる電池特性の低下を防止できる。

【 0 0 9 3 】

さらにまた、この電池 1 では、負極基材 8 に真比重の軽いポリマーフィルムを用いることにより、大幅な軽量化が可能なことから、エネルギー密度を大きくできる。さらにまた、この電池 1 では、負極基材 8 に引っ張り強度が大きなポリマーフィルムを用いることにより、従来のような電池製造時に起こっていた負極基材の破れや切断等を防止できることから、製造歩留まりを向上できる。

【 0 0 9 4 】

以上の例では、非水電解液 4 を用いた電池 1 について説明しているが、このことに限定されることはなく、非水電解液 4 の代わりに例えば無機固体電解質、高分子固体電解質、ゲル状電解質等を用いた場合も適用可能である。無機固体電解

質としては、例えば窒化リチウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

高分子固体電解質は、例えば上述した電解質塩と、電解質塩を含有することでイオン導電性が賦与される高分子化合物とからなる。高分子固体電解質に用いる高分子化合物としては、例えばシリコン、ポリエーテル変性シロキサン、ポリアクリル、ポリアクリロニトリル、ポリフォスファゼン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマー、架橋ポリマー、変性ポリマー等、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル-ブタジエンスチレンゴム、アクリロニトリル-塩化ポリエチレン-プロピレン-ジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル-塩化ビニル樹脂、アクリロニトリル-メタアクリレート樹脂、アクリロニトリル-アクリレート樹脂、ポリエチレンオキサイドの架橋体といったエーテル系高分子等が挙げられ、これのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【 0 0 9 6 】

また、高分子固体電解質に用いる高分子化合物としては、例えばアクリロニトリルと、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水酸化メチルアクリレート、水酸化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデン等のうちの何れか一種以上とを共重合させた共重合体、ポリ（ビニリデンフルオロライド）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-テトラフルオロエチレン）、ポリ（ビニリデンフルオロライド-*c o*-トリフルオロエチレン）といったフッ素系ポリマー等も挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。

【 0 0 9 7 】

ゲル状電解質は、上述した非水電解液 4 と、非水電解液 4 を吸収してゲル化するマトリックス高分子とからなる。ゲル状電解質に用いるマトリックス高分子としては、例えば上述した高分子化合物のうちで非水電解液 4 を吸収してゲル化するものであれば用いることが可能である。具体的に、マトリックス高分子としては、例えばポリ（ビニリデンフルオロライド）やポリ（ビニリデンフルオロライ

ド- C_6H_5 -ヘキサフルオロプロピレン)等のフッ素系高分子、ポリ(エチレンオキサイド)やこれの架橋体等のエーテル系高分子、ポリ(アクリロニトリル)等が挙げられ、これらのうち何れか一種又は複数種を混合して用いる。特に、マトリックス高分子には、酸化還元安定性が良好なフッ素系高分子を用いることが好ましい。

【0098】

また、上述した実施の形態においては、円筒形の電池1を例に挙げて説明しているが、このことに限定されることはなく、例えばコイン型、角型、ボタン型等、外装材に金属製容器等を用いた電池、薄型等、外装材にラミネートフィルム等を用いた電池等、種々の形状や大きさした非水電解質電池にも適用可能である。

【0099】

【実施例】

以下、本発明を適用した非水電解質電池としてリチウムイオン二次電池を実際に作製したサンプルについて説明する。

【0100】

〈サンプル1〉

サンプル1では、まず、負極を作製した。負極を作製する際は、厚みが $5\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムからなる負極基材の主面上に、集電層としてCuを $2\mu\text{m}$ の厚みに蒸着し、この集電層上に活物質層としてSnを $3\mu\text{m}$ の厚みに蒸着した。そして、負極基材上に順次成膜された集電層と活物質層とを、負極基材ごと一括して所定の寸法に裁断して負極基材にニッケルからなる負極端子を集電層と電氣的に接触するように取り付けた。このようにして、長尺状の負極を作製した。

【0101】

次に、正極活物質を合成した。正極活物質を得るためには、出発原料として炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル対1モルとなる比率で混合した混合物を 900°C の空气中で約5時間焼成し、粉碎することにより粒状の LiCoO_2 が得られた。このとき、得られた LiCoO_2 は、JCPDSファイルに登録されている LiCoO_2 のピークと一致していることを確認した。

【0102】

次に、正極を作製した。正極を作製する際は、以上のようにして得られた LiCO_2 を 95 重量部と炭酸リチウムを 5 重量部とを混合した混合物を 91 重量部と、導電材としてグラファイトを 6 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) を 3 重量部と、溶剤として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを加えて、プラネタリーミキサーによって混練して分散を行い、正極合剤塗液を作製した。次に、塗工装置としてダイコータを用いて正極集電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔の主面に均一に塗布して、 100°C 、減圧状態で 24 時間乾燥させた後に、ロールプレス機で圧縮成形し、所定の寸法に裁断して正極集電体にアルミニウムからなる正極端子を取り付けた。このようにして長尺状の正極を作製した。

【0103】

次に、電池素子を作製するのに、得られた負極及び正極との間に厚み $23\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して積層体とし、この積層体を、積層体の長手方向に多数回捲回した。このようにして外径が $14\ \text{mm}$ の電池素子を作製した。このとき、得られた電池素子の一方端面から負極端子が、他方端面から正極端子が導出するようにした。

【0104】

次に、作製された電池素子から導出している負極端子を鉄にニッケルメッキを施した外装缶に、正極端子を電池蓋にそれぞれ溶接するとともに、電池素子を外装缶に収納した。

【0105】

次に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積混合比が 1 対 1 の混合溶媒に対して LiPF_6 が 1 モル/リットルとなるように溶解させた非水電解液を作製した。次に、この非水電解液を外装缶内に注入し、アスファルトを塗布したガスケットを介して外装缶の開口部に電池蓋を圧入して外装缶の開口部をかしめることにより電池蓋を強固に固定した。

【0106】

以上のようにして直径 $15\ \text{mm}$ 、高さ $50\ \text{mm}$ の円筒形のリチウムイオン二次

池を作製した。なお、以下の説明では、便宜上、リチウムイオン二次電池のことを単に電池を称する。

【 0 1 0 7 】

＜サンプル 2＞

サンプル 2 では、サンプル 1 と同様にして負極を作製し、この負極を 1 5 0 ℃ 雰囲気、真空中で 2 4 時間加熱して C u - Z n の金属間化合物を形成させた。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 1 0 8 】

＜サンプル 3＞

サンプル 3 では、以下のようにして負極を作製した。サンプル 3 の負極を作製する際は、厚みが 3 μ m のポリエステルフィルムからなる負極基材の主面上に、集電層として C u を 2 μ m の厚みに蒸着し、この集電層上に活物質層として S n を 3 μ m の厚みに蒸着し、この活物質層上に金属層として C u を 2 μ m の厚みに蒸着した。次に、負極基材上に順次成膜された集電層と活物質層と金属層とを、負極基材ごと一括して所定の寸法に裁断して負極基材にニッケルからなる負極端子を集電層と電氣的に接触するように取り付けて負極を作製した。

【 0 1 0 9 】

次に、この負極を 1 5 0 ℃ 雰囲気、真空中で 2 4 時間加熱して C u - Z n の金属間化合物を形成させた。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 1 1 0 】

＜サンプル 4＞

サンプル 4 では、以下のようにして負極を作製した。サンプル 4 の負極を作製する際は、厚みが 3 μ m のポリエステルフィルムからなる負極基材の主面上に、集電層として A l を 2 μ m の厚みに蒸着し、この集電層上に金属層として C u を 2 μ m の厚みに蒸着し、この金属層上に活物質層として S n を 3 μ m の厚みに蒸着した。次に、負極基材上に順次成膜された集電層と金属層と活物質層とを、負極基材ごと一括して所定の寸法に裁断して負極基材にニッケルからなる負極端子を金属層と電氣的に接触するように取り付けて負極を作製した。

【0 1 1 1】

次に、この負極を150℃雰囲気、真空中で24時間加熱してCu-Znの金属間化合物を形成させた。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0 1 1 2】

〈サンプル5〉

サンプル5では、以下のようにして負極を作製した。サンプル5の負極を作製する際は、厚みが3μmのポリエステルフィルムからなる負極基材の主面上に、集電層としてCuを1μmの厚みに蒸着し、この集電層上に第1の金属層としてCrを1μmの厚みに蒸着し、この第1の金属層上に第2の金属層としてCuを1μmの厚みに蒸着し、この第2の金属層上に活物質層としてSnを3μmの厚みに蒸着し、この活物質層上に第3の金属層としてCuを2μmの厚みに蒸着した。次に、負極基材上に成膜された集電層と複数の金属層と活物質層とを、負極基材ごと一括して所定の寸法に裁断して負極基材にニッケルからなる負極端子を第1の金属層と電気的に接触するように取り付けて負極を作製した。

【0 1 1 3】

次に、この負極を150℃雰囲気、真空中で24時間加熱してCu-Znの金属間化合物を形成させた。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル1と同様にして電池を作製した。

【0 1 1 4】

〈サンプル6〉

サンプル6では、以下のようにして負極を作製した。サンプル6の負極を作製する際は、厚みが3μmのポリエステルフィルムからなる負極基材の主面上に、集電層としてCuを1μmの厚みに蒸着し、この集電層上に第1の金属層としてCrを1μmの厚みに蒸着し、この第1の金属層上に第2の金属層としてCuを1μmの厚みに蒸着し、この第2の金属層上に活物質層としてSnを3μmの厚みに蒸着し、この活物質層上に第3の金属層としてCuを2μmの厚みに蒸着し、150℃雰囲気、真空中で24時間加熱してCu-Znの金属間化合物を形成させた。

【 0 1 1 5 】

次に、第 3 の金属層上に、黒鉛粉末を 9 0 重量部と、結着剤として P V d F を 1 0 重量部とを N M P に均質に分散させた負極合剤塗液を均一に塗布、乾燥した後に、ロールプレス機で圧縮して厚みが 3 0 μ m の合剤層を形成した。次に、負極基材上に成膜された集電層と複数の金属層と活物質層と合剤層とを、負極基材ごと一括して所定の寸法に裁断して負極基材にニッケルからなる負極端子を金属層と電氣的に接触するように取り付けて負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 1 1 6 】

＜サンプル 7＞

サンプル 7 では、以下のようにして負極を作製した。サンプル 7 の負極を作製する際は、厚みが 1 5 μ m の銅箔からなる負極基材の主面上に、負極活物質として黒鉛粉末を 9 0 重量部と、結着剤として P V d F を 1 0 重量部とを N M P に均質に分散させた負極合剤塗液を均一に塗布、乾燥した後に、ロールプレス機で圧縮して厚みが 3 0 μ m の合剤層を形成した。次に、負極基材上に形成された合剤層を、負極基材ごと一括して所定の寸法に裁断して負極基材にニッケルからなる負極端子を取り付けて負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 1 1 7 】

＜サンプル 8＞

サンプル 8 では、集電層を形成させないこと以外、すなわちポリエステルフィルムからなる負極基板の主面上に S n からなる活物質層だけを形成させたこと以外はサンプル 1 と同様にして負極を作製した。そして、この負極を用いたこと以外は、サンプル 1 と同様にして電池を作製した。

【 0 1 1 8 】

そして、以上のように作製したサンプル 1 ～サンプル 8 の電池について、初回放電容量とサイクル寿命とを測定した。

【 0 1 1 9 】

以下、これらの各サンプルにおける、初回放電容量及びサイクル寿命の評価結

果を表 1 に示す。

【 0 1 2 0 】

【表 1】

	初回放電容量 (mAh)	サイクル寿命 (サイクル回数)
サンプル 1	712	106
サンプル 2	725	153
サンプル 3	726	234
サンプル 4	727	249
サンプル 5	727	265
サンプル 6	656	289
サンプル 7	580	300
サンプル 8	732	18

【 0 1 2 1 】

なお、各サンプルにおいては、初回放電容量を以下のようにして測定した。各サンプルにおける初回放電容量を測定する際は、各サンプルの電池に対し、0.3 A、上限電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を 6 時間行った後に、0.3 A の電流値で 2.5 V までの定電流放電を行い、初回放電容量を測定した。

【 0 1 2 2 】

また、各サンプルにおいては、サイクル寿命を以下のようにして測定した。各サンプルにおけるサイクル寿命を測定する際は、各サンプルに対し、初回充放電と同様の条件で充放電を 1 サイクルとして繰り返し、初回放電容量に対する放電容量の比率が 50 % になったサイクル回数をサイクル寿命とした。

【 0 1 2 3 】

表 1 に示す評価結果から、負極活物質として高容量化が可能なリチウムと合金

化する S n を用いたサンプル 1 ～サンプル 6 では、負極活物質に黒鉛を用いたサンプル 7 に比べ、初回放電容量が大幅に大きくなっていることがわかる。

【 0 1 2 4 】

サンプル 7 では、従来のような炭素質材料だけを負極活物質として用いた負極であり、高容量化に限界があることから電池容量を大きくすることが困難となる。

【 0 1 2 5 】

これに対し、サンプル 1 ～サンプル 6 では、負極活物質としてリチウムと合金化が可能な S n を用いており、炭素質材料に比べて大幅な高容量化が可能なことから、サンプル 7 より初回放電容量を大きくできる。

【 0 1 2 6 】

また、表 1 に示す評価結果から、活物質層の他に、C u、C r からなる金属層や黒鉛を含有する合剤層が複合化された負極を用いたサンプル 1 ～サンプル 6 では、活物質層だけのサンプル 8 に比べ、サイクル寿命が大幅に長くなっていることがわかる。

【 0 1 2 7 】

サンプル 8 では、負極が薄膜化された S n からなる活物質層だけであり、充放電の繰り返しに伴う S n の膨張収縮を、従来のような粒状の S n を用いた場合よりは抑制できるが、十分に抑えることが困難である。したがって、サンプル 8 では、充放電を 1 8 回繰り返すと S n が膨張収縮の繰り返しで活物質層にひびが入り負極が劣化して電池特性が低下してしまう。

【 0 1 2 8 】

これに対し、サンプル 1 ～サンプル 6 では、負極が薄膜化された S n からなる活物質層の他に、集電層、金属層、合剤層等と複合化されている。このため、サンプル 1 ～サンプル 6 では、S n の薄膜化により膨張収縮が抑えられることで活物質層のひび割れが抑制されることの他に、充放電の際の膨張収縮が殆どない集電層、金属層、合剤層が S n の膨張収縮に対してクッション材として機能することから、活物質層のひび割れがさらに抑制される。したがって、サンプル 1 ～サンプル 6 では、充放電の繰り返しが進むにつれて活物質層のひび割れが成長する

速度、すなわち負極が劣化していく速度が抑制されていることから、サンプル 8 に比べてサイクル寿命が長くなる。

【 0 1 2 9 】

以上のことから、電池を作製する際に、負極活物質に薄膜化された S n を用いると共に負極の活物質層を金属層及び／又は合剤層で複合化することは、初回放電容量とサイクル寿命とが両立された電池を作製する上で大変有効であることがわかる。

【 0 1 3 0 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明に係る非水電解質電池によれば、負極に、リチウムと合金化可能な第 1 の金属を含有する薄膜層を備えることにより、高容量化を図ることができる。

【 0 1 3 1 】

また、本発明に係る非水電解質電池によれば、第 1 の金属が薄膜形成技術により薄膜化されて負極に備わっていることから、充放電で第 1 の金属が膨張収縮して割れてしまうことを抑制できる。

【 0 1 3 2 】

さらに、本発明に係る非水電解質電池によれば、負極が、第 1 の金属の他に、リチウムと合金化しない第 2 の金属、第 2 の金属と合金化可能な第 3 の金属、第 2 の金属と合金化しない第 4 の金属、リチウムイオンのドーブ／脱ドーブが可能な炭素質材料のうちの何れか一種以上を有することにより、充放電で第 1 の金属が膨張収縮して割れてしまうことが抑えられることから、充放電の繰り返しに伴う電池特性の低下を抑制できる。

【 0 1 3 3 】

したがって、本発明によれば、高容量化が図られながら、サイクル特性に優れた非水電解質電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

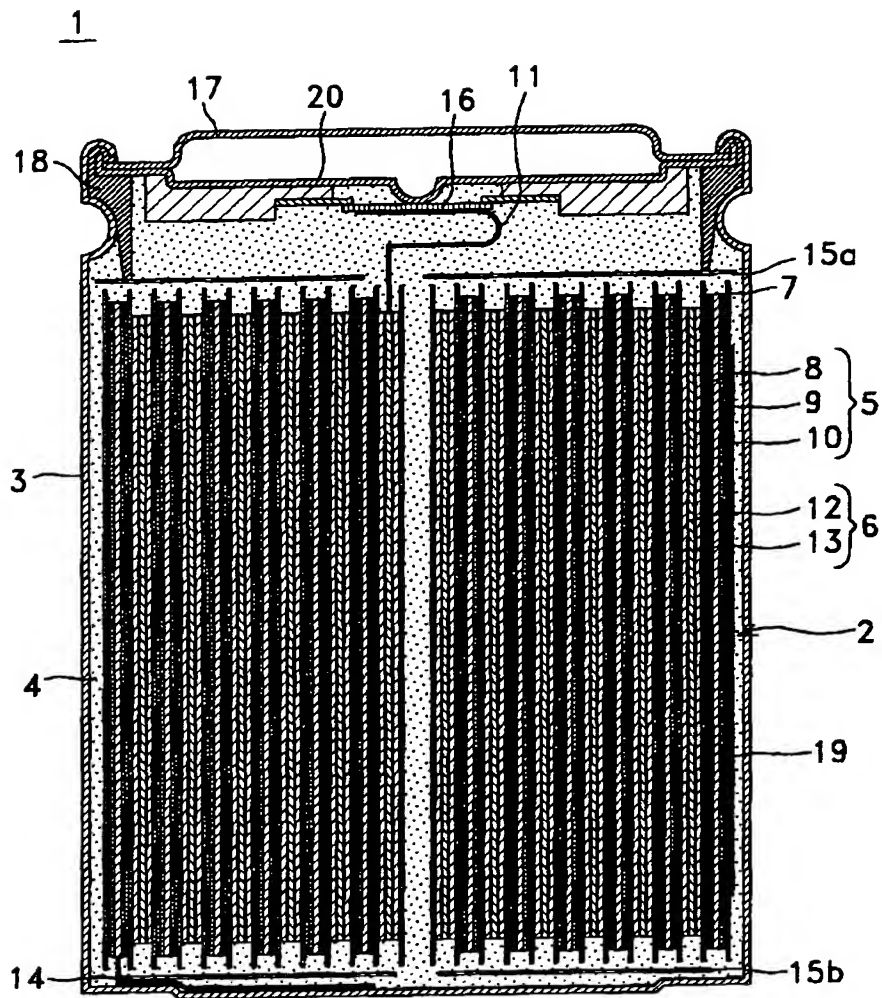
本発明を適用したリチウムイオン二次電池の内部構造を示す断面図である。

【符号の説明】

1 リチウムイオン二次電池、2 電池素子、3 外装缶、4 非水電解液、
5 負極、6 正極、7 セパレータ、8 負極基材、9 集電層、10 活物
質層、11 負極端子、12 正極集電体、13 正極合剤層、14 正極端子

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量化を図りながら、サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 負極基材 8 上に、リチウムと合金化可能な金属を負極活物質として含有する活物質層 1 0 が薄膜形成技術により成膜され、リチウムと合金化可能な金属の他に、リチウムと合金化しない金属、この金属を含有する合金や化合物、リチウムイオンのドーピング／脱ドーピングが可能な炭素質材料のうちの何れか一種以上を有する負極 5 と、正極 6 と、非水電解液 4 とを備え、負極活物質として負極 5 に含有されたリチウムと合金化可能な金属が高容量化を図り、リチウムと合金化しない金属、この金属との合金や化合物、炭素質材料が充放電に伴う負極 5 の劣化を抑制してサイクル特性を向上させる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月15日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名 ソニー株式会社